

Heterogener Celluloseabbau.

I., vorläufige Mitteilung: Über den hydrolytischen Abbau.*

Von Th. Kleinert und V. Mößmer.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik Akt.-Ges., Lenzing, O.-Öst.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. Aug. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In den letzten Jahren wurde von verschiedener Seite^{1,2} versucht, durch Hydrolysenuntersuchungen festzustellen, ob in den nativen Cellulosefasern neben den 1,4- β -glukosidischen auch noch rascher spaltbare Bindungen vorliegen. Der Abbau war sowohl in homogener Phase als auch in heterogenen Systemen untersucht worden. Die Versuchsbedingungen waren dabei meist wenig milde. Auch ist beim homogenen Abbau in starker Phosphorsäure nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß beim Lösen der Faserzellulosen leicht spaltbare Bindungen angegriffen werden.

In eigenen Untersuchungen³ wurde der heterogene Abbau nativer Cellulosefasern unter milden Bedingungen über lange Zeiträume vorgenommen, um so den Einfluß der Diffusionsvorgänge möglichst auszuschalten.

Als Versuchsmaterial wurde nicht vorbehandelte Baumwolle verwendet. Auf diese Weise wurden die bei einer Vorbehandlung der Fasern allenfalls möglichen Änderungen vermieden. Die Baumwolle wurde mit n/10-Salzsäure unter Lichtausschluß bei 20° C behandelt. Die Abbauzeiten wurden bis zu 350 Tagen ausgedehnt. In Parallelversuchen wurde unter gleichen Bedingungen mit n/10-Salzsäure gearbeitet, die pro Liter 2 g eines wirksamen Netzmittels (Igepon) enthielt. Durch den Netzmittelzusatz sollte das Eindringen des Hydrolysiertmittels in die Fasern entgegen der hydrophobierenden Wirkung des Wachs- und Fettanteiles der Rohbaumwolle begünstigt werden.

Die Abb. 1 zeigt die Art des Hydrolysenverlaufes, gemessen an der Abnahme des viskosimetrisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrades. Der vollausgezogene Kurvenzug zeigt den Abfall ohne Netzmittelzusatz, der gestrichelte die Hydrolyse unter Zugabe des Netzmittels. In beiden Fällen besteht der Kurvenverlauf aus zwei annähernd

* Gleichzeitig IV. Mitteilung, Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen; III. Mitteilung, Österr. Chem. Ztg. 49, 84 (1948).

¹ G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 52, 23 (1942); E. Husemann und G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 52, 50 (1942).

² Siehe auch die Diskussion zum Thema „Unsolved Cellulose Problems“, published in 1948 by the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, New York.

³ Die Untersuchungen wurden in den Jahren 1944 und 1945 bis zum Kriegsende durchgeführt und mußten dann abgebrochen werden. Sie wurden 1948 neuerlich aufgenommen und werden voraussichtlich erst 1950 abgeschlossen werden.

geradlinigen Ästen, deren Neigung zur Zeitachse stark unterschiedlich ist. Der Polymerisationsgrad fällt anfangs sehr rasch. Im Bereich von etwa DP 500 zeigt jedoch der weitere Abfall einen sanfteren Verlauf. Gleichzeitig erfolgt eine Vergleichmäßigung der Kettenlängen. Auffällig ist, daß der starke Abfall des Polymerisationsgrades zu Anfang der Hydrolyse vom Netzmittelzusatz beeinflusst wird, nicht jedoch der weitere Hydrolysenverlauf. In neueren Untersuchungen² des hydrolytischen Abbaues von Faserzellulosen wird zwischen amorphen und kristallinen Anteilen unterschieden, wobei erstere zufolge einer erhöhten Zugänglichkeit bevor-

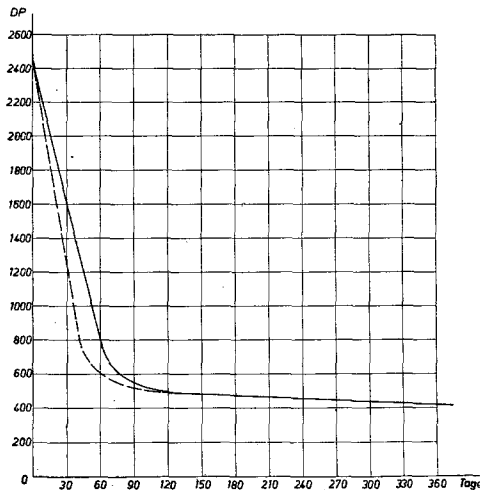


Abb. 1. Hydrolyse von Rohbaumwolle mit $n/10$ -Salzsäure unter Lichtausschluß bei 20°C .

zugt angegriffen werden sollen. Verglichen mit den eigenen Befunden des stark unterschiedlichen Hydrolysenverlaufes in Bereichen über und unter DP 500, könnte dies so gedeutet werden, daß unter den leicht zugänglichen, amorphen Cellulosenanteilen, solche höheren Molekulargewichte vorhanden sind.

In Ergänzung zu den Hydrolysenuntersuchungen wurden weiters die Änderungen der Textilwerte der Fasern geprüft. Mit fortschreitendem Hydrolysenverlauf zeigt sich eine starke Senkung der Trocken- und Naßfestigkeiten. Während im ersten Teil des Abbaues die Senkung annähernd gleichlaufend erfolgt, bleibt im weiteren Verlauf die Abnahme der Naßfestigkeit gegenüber jener der Trockenfestigkeit zurück, so daß schließlich die Werte der Naß- und Trockenfestigkeiten annähernd gleich werden. Auch zeigen die Dehnungswerte insoferne Unterschiede, als sich bei fortschreitender Hydrolyse die Trockendehnung nur wenig ändert, die Naßdehnung dagegen erheblich zunimmt.